

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-035533

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

A61K 47/32  
A61K 9/70  
A61K 47/02  
A61K 47/04  
A61K 47/10  
A61K 47/18  
A61L 15/58  
C09J 7/02  
C09J 11/00  
C09J133/00  
C09J133/02

(21)Application number : 2002-232141

(71)Applicant : KOSUMEDEI:KK

(22)Date of filing : 05.07.2002

(72)Inventor : OBARA MINORU

## (54) MEDICAL ADHESIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a medical adhesive composition having balanced tacky adhesive force and cohesive force and giving low stimulation to the skin and provide a percutaneous absorption preparation and a cosmetic sheet produced by using the composition.

SOLUTION: The adhesive composition is a polymer composition composed of 100 pts. wt. of an acrylic copolymer containing (meth)acrylic acid and/or hydroxyethyl (meth)acrylate as an essential component, 30-200 pts. wt. of a plasticizer and 0.5-10 pts. wt. of a pseudo-crosslinkable compound. The percutaneous absorption preparation is produced by laminating a surface of a substrate with a tacky adhesive layer composed of the adhesive composition and a valuable skin agent such as a medicine or, a cosmetic raw material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35533

(P2004-35533A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 47/32

A61K 9/70

A61K 47/02

A61K 47/04

A61K 47/10

F I

A61K 47/32

A61K 9/70 4 O 1

A61K 47/02

A61K 47/04

A61K 47/10

テーマコード (参考)

4 C O 7 6

4 C O 8 1

4 J O O 4

4 J O 4 O

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-232141 (P2002-232141)

(22) 出願日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(71) 出願人 501296380

有限会社コスメディ

京都府京都市山科区御辻中在家町10

ール山科スカイハイツ210

(72) 発明者 小原 実

京都府乙訓郡大山崎町円明寺西法寺2番3

0

Fターム(参考) 4C076 AA74 AA75 BB31 CC05 CC23

DD22 DD31 DD38 DD45 DD47

DD49 EE07 EE09 EE10 EE16

EE47 EE48 FF56

4C081 AA03 AA12 BB04 CA081 CC01

CC05 CE02 DA02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医用粘着剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】粘着力と凝集力のバランスがとれ、皮膚刺激性の少ない医用粘着剤組成物、及び、それを用いた経皮吸収製剤、化粧品用シートを提供する。

【解決手段】粘着剤組成物を、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルを必須成分として含むアクリル系共重合体100重量部、可塑剤30-200部、及び、擬似架橋性化合物(0.5-10部)を構成成分とする重合体からなる粘着剤組成物、並びに、支持体の片面に、前記粘着剤組成物並びに薬物、化粧品原料、等の皮膚有価物からなる粘着剤層が積層されてなる医用粘着シート。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アクリル系共重合体 100 重量部、可塑剤 30-200 部、擬似架橋性化合物 0.3-10 部よりなる粘着剤組成物であって、上記粘着剤組成物が該粘着剤組成物を支持体の片面に設けた場合においてそのずれ変形移動距離 (3 g、2 分) が粘着剤層の厚み以下でありかつずれ変形移動距離 (80 g、5 分) が粘着剤層の厚みの 10 倍以上であることを特徴とする医用粘着剤組成物

**【請求項 2】**

アクリル系共重合体が (メタ) アクリル酸を 0.5-15%、及び/又は、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルを 5-30% を必須成分として含むことを特徴とする請求項 1 の 10  
医用粘着剤組成物

**【請求項 3】**

擬似架橋性化合物がポリアミン、オキシ酸塩、レゾルシン、ピロカテキン、中の 1 種あるいはそれ以上からなることを特徴とする請求項 1、2 の医用粘着剤組成物。

**【請求項 4】**

ポリアミンがヘキサレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、であり、オキシ酸塩がガリウム酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩であることを特徴とする請求項 3 の医用粘着剤組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1、2、3、4 記載の医療用粘着剤組成物を柔軟な支持体の少なくとも片面に塗布 20  
してなる医用粘着シート

**【請求項 6】**

請求項 1、2、3、4、5 記載の粘着剤組成物層に、皮膚有価物を含有してなる医療用、化粧用粘着シート

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、粘着性に優れ、刺激性の少ない粘着剤組成物、及び、それを用いた医療用、化粧用貼付剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来、疾患の治療においては、薬物の経口投与や注射投与によるのが一般的であったが、比較的最近薬剤を体内に経皮的に投与する方法が用いられるようになった。経皮吸収製剤の特性としては、皮膚に貼付後、一般に 24-48 時間程度確実に密着して、所要の薬物量が吸収されることが必要であり、発汗時、入浴時にも密着し剥離しないことが必要である。また、剥離時は痛くない程度の剥離力で引き剥がせることも必要であり、粘着力が必要以上に強いと剥離時に毛むしりや角質剥離が起きたり、皮膚の引っ張りによる機械的皮膚刺激を生じる。その結果、紅斑が発生し、ひどい場合には痂皮形成や浮腫形成を伴ない、これが剥離後も数日間続く場合もあるので、このような不都合をできるだけ少なくする必要がある。また、経皮吸収製剤を皮膚から剥離した後、皮膚面に粘着剤が残存しないことも要求される。

**【0003】**

特開昭 61-100520 号公報には、2-エチルヘキシルアクリレート 45 モル%、ビニルピロリドン 20-55 モル% 及びエステル部分の炭素数が 3-12 のアクリル酸エステル 35 モル% 以下からなり、さらに多官能性モノマーを全モノマー重量の 0.005-0.5 重量% 含む粘着剤が提案されている。しかしこの粘着剤を用いた経皮吸収製剤は上記の特性を有してはいるが、薬物放出性を向上させるために軟化剤、可塑剤等を添加した場合、凝集力が不足し糊残りが生じるという欠点があった。従って、優れた貼付剤を獲得するためには、特に糊残りの問題を解決することが必要である。

**【0004】**

経皮吸収製剤においては、粘着剤層の適当な凝集力を確保し、糊残りを無くするため、粘着剤を架橋する方法が用いられてきた。例えば、粘着剤自体を架橋剤等によって微架橋する 50

方法や、粘着剤層を形成した後に金属イオン架橋、ウレタン架橋、エポキシ架橋、メラミン架橋又は過酸化物若しくは電子線照射によるラジカル反応で架橋する方法が知られている。しかしながら、上記のような架橋法を適用すると、凝集力は向上するが粘着剤の硬化により粘着性は低下し、貼付性が悪くなるという欠点があった。

#### 【0005】

また、上記架橋粘着剤の改良として、多量の可塑剤を含有せしめて架橋させる方法が提案されている。例えば、特許2700835、特許3014188、等。しかし、この経皮吸収製剤の場合、粘着剤層の保型性を高めることができるが、皮膚への粘着力と、粘着剤の凝集力をバランスさせた製剤設計が困難である、あるいは架橋剤と薬剤が反応して薬剤安定性が悪化しがちである、等の欠点を有していた。

10

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、粘着力と凝集力のバランスがとれ、皮膚刺激性の少ない粘着剤組成物、及び、それを用いた医療用、化粧用粘着シートを提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、粘着剤組成物を、(メタ)アクリル酸を0.5-15%、及び/又は、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルを5-30%を必須成分として含むアクリル系共重合体100重量部、可塑剤30-200部、及び、擬似架橋性化合物(0.3-10部)を構成成分とする重合体からなるところに存する。

20

#### 【0008】

上記アクリル系共重合体には粘着性付与のために(メタ)アクリル酸アルキルエステルが30-90重量%必要であり、例えば(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸デシル等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、併用されてもよい。

#### 【0009】

上記アクリル系共重合体には、粘着剤の凝集力を高める、あるいは薬物、化粧品原料の粘着剤中への溶解度を高める目的で、極性モノマー(例えば、2-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、アクリルアミド、等)、マクロモノマー、等、を1.0-40重量%の範囲で共重合させてもよい。

30

#### 【0010】

上記アクリル系共重合体を調製するには、通常、重合開始剤の存在下で所要モノマーの溶液重合を行う。ただし、重合形態はこれに限定されない。また、重合反応条件は主としてモノマーの種類により適宜選定される。溶液重合を行う場合、例えば、所要モノマーの所定量に、酢酸エチル又はその他の一般的な重合溶媒を加え、攪拌装置及び冷却還流装置を備えた反応容器中でアゾビス系、過酸化物系等の重合開始剤の存在下、窒素雰囲気下で70-90℃、8-40時間反応させればよい。なお、上記モノマー及び溶媒は一括投入してもよいし、適宜分割投入してもよい。重合開始剤は反応の進行状況に応じて、適宜分割投入するのが望ましい。

#### 【0011】

上記アゾビス系重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられ、上記過酸化物系重合開始剤としては、例えば、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、ジ(tert-ブチル)パーオキサイド等が挙げられる。

40

#### 【0012】

本発明の医用粘着剤組成物を製造するには上記アクリル系共重合体に、可塑剤を添加する。添加量はアクリル系共重合体100重量部に対し30-200部である。添加量は30部より少ないと本発明の目的である皮膚刺激性が少ない貼付剤となりにくく、200部より多いと後述する擬似架橋によっても粘着剤系の凝集力が不足しがちである。

50

## 【0013】

上記可塑剤としては、例えば、オクタン酸セチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、乳酸ミリスチル等の一価アルコールの脂肪酸エステル；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル等の二塩基酸エステル；ジカプリン酸プロピレングリコール、トリオクタン酸グリセリル、トリ（オクタン酸／デカン酸）グリセリル、中鎖脂肪酸トリグリセリド等の多価アルコール等の脂肪酸エステル、等が挙げられ、特にミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、セバシン酸ジエチル、中鎖脂肪酸トリグリセリド等の脂肪酸エステル、が好適に使用される。

## 【0014】

上記アクリル共重合体中の（メタ）アクリル酸の含有量は0.5～15.0%が望ましく、より望ましくは1.0～7%である。（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル含量は5～30%が望ましく、より望ましくは10～20%である。両モノマーともに下限以下であると後述する擬似架橋が十分に起こりがたく、また上限以上では凝集力が強く粘着力が低い粘着剤になりがちである。

## 【0015】

本発明は、上記アクリル系共重合体に可塑剤を添加しさらに、擬似架橋性化合物を添加し粘着剤組成物を擬似架橋させることを特徴とする。上記擬似架橋性化合物の含有量は、少なくなると添加による凝集力の増強効果が発現しにくくなり、多くなると粘着力が低下するので、アクリルアルキル系共重合体100部に対し0.3～10部が好ましく、より好ましくは0.5～5部である。

## 【0016】

本発明における擬似架橋とはアクリル系共重合体中のカルボキシル基、及び／又は水酸基と擬似架橋性化合物との水素結合、静電的相互作用、ファンデルワールスカ、等の相互作用によって共重合体同士が擬似架橋性化合物を介してゆるく結合することによる凝集力の増大を計るものである。擬似架橋は従来知られている化学結合、もしくはイオン結合による強固な架橋とはミクロ構造的異なりは、擬似架橋の場合粘着剤組成物はゲルを生じないことであって、本発明による架橋後の組成物であっても良溶媒中に完全に溶解し不溶分（ゲル分）を全く生じない。これは従来型の架橋との明瞭な違いである。

## 【0017】

本発明における擬似架橋性化合物としてはポリアミン、オキシ酸塩、レゾルシン、ピロカテキン、等が好適に用いられる。より好ましくは、ポリアミン中でもヘキサレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、であり、オキシ酸塩中ではガリウム酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩である。上記擬似架橋性化合物中、ポリアミンはアクリルアルキルエステル共重合体中のカルボキシル基と相互作用して擬似架橋を生じ、オキシ酸塩、レゾルシン、ピロカテキンは、水酸基と相互作用により擬似架橋を生じる。

## 【0018】

従来型架橋粘着剤と本発明の擬似架橋粘着剤との物性的違いはクリープ挙動において明瞭に区別される。化学架橋、イオン架橋した粘着剤は比較的高応力下でも弾性を失わずゴムの様に挙動する。それに反し、擬似架橋した粘着剤は低応力下では弾性的に挙動するが中程度応力下では擬似架橋が破壊し塑性的挙動する。模式的に第1図に示すのは、アクリル系共重合体100部に可塑剤50部を添加しポリイソシアネート、等で化学架橋させた粘着剤組成物（A）、アクリル系共重合体100部に可塑剤50部を添加しエチレンジアミンによって擬似架橋させた粘着剤組成物（B）、アクリル系共重合体100部に可塑剤50部を添加したのみの粘着剤組成物（C）、を支持体の片面に塗工したテープをベークライト板の上に面積1cm<sup>2</sup>で接着し加重3.0gと80gの加重を付加した時のずれ変形挙動を示す。擬似架橋粘着剤の挙動は、加重3.0gと80gとによって、未架橋粘着剤、化学架橋粘着剤から明瞭に異なる。

## 【0019】

本発明の医用粘着剤組成物からなるテープを特徴付けるのは、上記の試験において、3g

加重下での2分後のずれ変形移動距離【この距離を“ずれ変形移動距離（3g、2分）”という】が粘着剤層の厚み以下でありかつ80g加重下での5分後のずれ変形移動距離【この距離を“ずれ変形移動距離（80、5分）”という】が粘着剤層の厚みの10倍以上あることである。

【0020】

本発明品の特徴は未架橋品に対しては皮膚刺激性の低減であり、また化学架橋品に対しては皮膚貼付性の向上である。化学架橋品は皮膚貼付時に皮膚の動きに追従できず粘着テープは剥がれることが多い、しかしながら本発明品は皮膚の変形に対して粘着剤の塑性変形によって追従できるので皮膚貼付性ははるかに優れるものである。

【0021】

本発明は、支持体の片面に、本発明の上記アクリル系粘着剤組成物層を積層して構成するものであるが、さらに皮膚有価物を添加して経皮吸収剤、貼付用化粧品とすることができる。

【0022】

上記支持体は、薬物が不透過性又は難透過性のものであって柔軟なものが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体、エチレン-ブチルアクリレート-酸化炭素共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の樹脂フィルム；アルミニウムシート等が挙げられ、これらの積層シートであってもよく、織布や不織布と積層されていてもよい。また、粘着剤層との接着性を高める目的で、コロナ処理、プラズマ放電処理等の表面処理を施したり、アンカー剤によりアンカーコート処理を施してもよい。

【0023】

上記粘着剤組成物に含有させる皮膚有価物としての薬物は、経皮的に生体膜を透過しうるものであれば特に限定されず、例えば、解熱鎮痛消炎剤、ステロイド系抗炎症剤、血管拡張剤、不整脈用剤、血圧降下剤、局所麻酔剤、ホルモン剤、抗ヒスタミン剤、全身麻酔剤、睡眠鎮痛剤、抗癲癇剤、精神神経用剤、骨格筋弛緩剤、自立神経用剤、抗パーキンソン剤、利尿剤、血管収縮剤、呼吸促進剤、麻薬等が挙げられる。

【0024】

上記解熱鎮痛消炎剤としては、例えば、イブプロフェン、ナプロキセン、フルルピプロフェン、ケトプロフェン、アンフェナックナトリウム、等が挙げられ上記ステロイド系抗炎症剤としては、例えば、ヒドロコルチゾン、トリアムシノロン、デキサメタゾン、ベタメタゾン、プレドニゾン等が挙げられる。

【0025】

上記血管拡張剤としては、例えば、塩酸ジルチアゼム、四硝酸ペンタエリスリトール、硝酸イソソルビド、等が挙げられる。上記不整脈用剤としては、例えば、塩酸プロカインアミド、ジソピラミド、塩酸メキシレチン等が挙げられる。上記血圧降下剤としては、例えば、塩酸クロニジン、塩酸ブニトロロール、カプトプリル、等が挙げられる。上記局所麻酔剤としては、例えば、アミノ安息香酸エチル、塩酸テトラカイン、塩酸プロカイン、塩酸ジブカイン、塩酸オキシプロカイン、塩酸プロピトカイン等が挙げられる。上記ホルモン剤としては、例えば、プロピルチオウラシル、チアマゾール、酢酸メテノロン、エストラジオール、エストリオール、プロゲステロン等が挙げられる。上記抗ヒスタミン剤としては、例えば、塩酸ジフェンヒドラミン、マレイン酸クロルフェニラミン、プロメタジン、塩酸シプロヘプタジン、塩酸ジフェニルピラリン等が挙げられる。

【0026】

上記全身麻酔剤としては、例えば、チオペンタールナトリウム、ペントバルビタールナトリウム等が挙げられる。上記睡眠・鎮痛剤としては、例えば、プロムワレリル尿素、アモバルビタール、フェノバルビタール等が挙げられる。上記抗癲癇剤としては、例えば、フェニトインナトリウム等が例示される。

【0027】

10

20

30

40

50

上記精神神経用剤としては、例えば、塩酸クロルプロマジン、チオリダジン、メプロバメート、塩酸イミプラミン、クロルジアゼポキシド、ジアゼパム等が挙げられる。上記骨格筋弛緩剤としては、例えば、塩酸スキサメトニウム、塩酸エペリゾン等が挙げられる。上記自立神経用剤としては、例えば、臭化ネオスチグミン、塩化ベタネコール等が挙げられる。上記抗パーキンソン剤としては、例えば、塩酸アマンタジン等が挙げられる。上記利尿剤としては、例えば、ヒドロフルメチアジド、イソソルビド、フロセミド等が挙げられる。

#### 【0028】

上記血管収縮剤としては、例えば、塩酸フェニレフリン等が挙げられる。上記呼吸促進剤としては、例えば、塩酸ロベリン、ジモルホラミン、塩酸ナロキソン等が挙げられる。上記麻薬としては、例えば、塩酸モルヒネ、りん酸コデイン、塩酸コカイン、塩酸ペチジン等が挙げられる。 10

#### 【0029】

皮膚有価物としての化粧品原料の具体例を下記にリストするとパルミチン酸アスコルビル、コウジ酸、ルシノール、トラネキサム酸、油溶性甘草エキス、ビタミンA誘導体等の美白成分、レチノール、レチノイン酸、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール、等の抗しわ成分、酢酸トコフェロール、カプサイシン、ノリル酸パニリルアミド、等の血行促進成分、ラズベリーケトン、月見草エキス、海草エキス、等のダイエット成分、イソプロピルメチルフェノール、感光素、酸化亜鉛、等の抗菌成分、ビタミンD<sub>2</sub>、ビタミンD<sub>3</sub>、ビタミンK、等のビタミン類、等が特に好適に含有される。 20

#### 【0030】

上記薬物、化粧品原料の含有量は、種類、使用目的に応じて適宜決定されるが、少なくなると有効性が低下し、多くなると粘着性が低下することから、粘着剤層中0.01～50重量%が好ましい。薬物が粘着剤層中で過飽和状態で存在したり、結晶が析出した状態で存在していても特に支障はない。また、薬物を吸収促進剤とともにカプセル化したり、薬物貯蔵層を設けてもよい。

#### 【0031】

本発明の粘着剤層の厚みは、特に限定されるものではないが、薄くなると皮膚有価物を多量に添加せねばならず、粘着力が低下し、厚くなると支持体付近の粘着剤中に存在する皮膚有価物が粘着剤層表面に拡散しにくくなり、薬物放出率が低下するので、10～200 μmが好ましい。 30

#### 【0032】

本発明の経皮吸収製剤の製造には、従来公知の粘着テープの製造方法が使用でき、例えば、溶剤塗工法では、粘着剤、可塑剤、擬似架橋性化合物、皮膚有価物、を所定量、酢酸エチル等の溶液に溶解又は分散させ、得られた液を支持体上に塗布・乾燥する方法、剥離紙上に塗布・乾燥した後支持体上に転写する方法等が好適に使用される。

#### 【0033】

【実施例】 以下に実施例を掲げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 【0034】

#### アクリル系共重合体の合成

#### 【0035】

##### 実施例1

アクリル酸2-エチルヘキシル300部、アクリル酸ヒドロキシエチル50部、アクリル酸20部、及び酢酸エチル300部を攪拌装置及び還流冷却装置付きセパラブルフラスコに供給し、攪拌及び窒素置換しながら75℃に昇温した。過酸化ベンゾイル2部を酢酸エチル20部に溶解した溶液を5分割し、その1をセパラブルフラスコに添加し、重合を開始した。残部の4を反応開始後2時間目から1時間間隔で添加し、添加終了後、さらに2時間反応させた。なお、粘度調節のため反応開始後、2時間毎に酢酸エチルを50部ずつ4回添加した。反応終了後、冷却し、次いで酢酸エチルを追加して固形分濃度30重量% 50

、粘度  $1.2 \times 10^4$  c p s の粘着剤溶液を得た。

【0036】

実施例2

実施例1におけるモノマー組成がアクリル酸2-エチルヘキシル300部、アクリル酸ヒドロキシエチル50部、アクリル酸20部、2ビニルピロリドン80部である以外はすべて同様にして固形分30重量%、粘度  $1.8 \times 10^4$  c p s の粘着剤溶液を得た。

【0037】

実施例3

実施例1におけるモノマー組成がアクリル酸2-エチルヘキシル300部、アクリル酸14部、酢酸ビニル50部であり、開始剤が過酸化ベンゾイルの代わりにアゾビスイソブチロニトリルである以外はすべて同様にして固形分30重量%、粘度  $1.0 \times 10^4$  c p s の粘着剤溶液を得た。

【0038】

比較例1

実施例1におけるモノマー組成がアクリル酸2-エチルヘキシル300部、アクリル酸ヒドロキシエチル10部、アクリル酸3部、2ビニルピロリドン80部である以外はすべて同様にして固形分30重量%、粘度  $1.5 \times 10^4$  c p s の粘着剤溶液を得た。

【0039】

試験用シートの作成とずれ変形移動距離の測定

実施例1、2、3比較例1によって得られた粘着剤溶液に、可塑剤、架橋性化合物加えて、液全体をディゾルバーにて均一に攪拌し、混合液を得た。得られた混合液をシリコン処理した厚さ  $35 \mu\text{m}$  のPETフィルム上に乾燥後の粘着剤層の厚みが  $100 \mu\text{m}$  になるように塗布し、乾燥させ、次いで厚さ  $35 \mu\text{m}$  のPETフィルム上に上記粘着剤層をラミネートして皮膚用粘着シートを得た。次いで、作成したシートを幅1cmに切断してテープ状とし、25℃においてベークライト板へ  $1\text{cm} \times 1\text{cm}$  の接着面積で荷重500gのローラー往復させて密着させた後板を垂直にしてずれ変形距離(3g、2分)とずれ変形距離(80g、5分)とを測定した。

【0040】

以下の表1には、上記のようにして作成、測定した皮膚用粘着シートの組成、ずれ移動距離測定結果を実施例として示す。表2には比較例として実施例に準じて作成、測定した結果を示す。なお擬似架橋性化合物はいずれも試薬特許を用いた。実際の配合にあったては、オキシ酸は5%水溶液として所定量を添加した。ずれ変形移動距離が2mmよりも大きい場合は $\geq 2$ とした。その他の擬似架橋性化合物は5%のTHF溶液として所定量を添加した。



表 1

実施例	アクリル系共重合体 固形分 (重量比)	可塑剤 (重量比)	擬似架橋性化合物 (重量比)	ずれ変形移動距離 (mm)	
				(3 g、 2 分)	(80 g、 5 分)
4	実施例 1 (100)	IPM (50)	ヘキサンジアミン (1.0)	0	≥ 2
5	実施例 1 (100)	IPP (60)	アルミン酸ナトリ ウム (0.5)	0	≥ 2
6	実施例 1 (100)	乳酸ミリスチル (70)	レゾルシノール (0.7)	0	≥ 2
7	実施例 2 (100)	セバチン酸ジエチル (60)	エチレンジアミン (1.0)	0	≥ 2
8	実施例 2 (100)	IPP(80)	硼酸アンモニウム 8水和物	0	≥ 2
9	実施例 2 (100)	オクタン酸セチル (70)	ヘキサンジアミン (1.0)	0	≥ 2
10	実施例 3 (100)	IPM (60)	ジエチレントリア ミン (1.0)	0	≥ 2

IPM=ミリスチン酸イソプロピル, IPP=パルミチン酸イソプロピル

表 2

比較例	アクリル系共重合体 固形分 (重量比)	可塑剤 (重量比)	擬似架橋性化合物 (重量比)	ずれ変形移動距離 (mm)	
				(3 g、 2 分)	(80 g、 5 分)
2	実施例 1 (100)	IPM (10)	ヘキサンジアミン (1.0)	0	0
3	実施例 1 (100)	IPP (250)	アルミン酸ナトリ ウム (2.0)	1.5	≥ 2
4	実施例 2 (100)	乳酸ミリスチル (50)	無し	≥ 2	≥ 2
5	実施例 3 (100)	無し	無し	0	0
6	実施例 3 (100)	IPP(60)	硼酸アンモニウム 8水和物	≥ 2	≥ 2
9	比較例 1 (100)	乳酸ミリスチル (60)	ヘキサンジアミン (1.0)	0.5	≥ 2
10	比較例 1 (100)	IPM (60)	アルミン酸ナトリ ウム (2.0)	1.0	≥ 2

表 3 には、化学、イオン架橋における測定値を示す。化学架橋剤としてはコロネート H L 50

(日本ポリウレタン製)、アルミニウムアセチルアセトネート(試薬特許)を用いた。

表3

比較例	アクリル系共重合体 固形分(重量比)	可塑剤 (重量比)	架橋剤(重量比)	ずれ変形移動距離 (mm)	
				(3g、 2分)	(80g、 5分)
11	実施例1(100)	IPM(50)	コロネートHL (1.0)	0	0.6
12	実施例1(100)	乳酸ミリスチル (70)	アルミニウムアセ チルアセトネート (0.7)	0	0.4

10

## 【0041】

## ゲル分率の測定

上記により作成した各シートを $20\text{cm}^2$ に裁断し粘着剤層の重量(W1)を測定した。次にそのシートを酢酸エチル中に浸し3日間放置して溶剤可溶分を抽出した。その後不溶分を取り出し乾燥させた後の粘着剤層の重量(W2)を測定し、下記の式によってゲル分率20を算出した。結果を表4に示す。

$$(W2 \times 100) / (W1 \times A/B)$$

A: (粘着剤+架橋剤)重量、 B (粘着剤+可塑剤+架橋剤)重量

表4

	アクリル系共重合体 組成物	ゲル分率(%)
実施例11	実施例4	0.01
実施例12	実施例5	0.02
実施例13	実施例6	0.00
実施例14	実施例7	0.01
実施例15	実施例8	0.02
実施例16	実施例9	0.00
比較例13	比較例11	45
比較例14	比較例12	30

30

40

## 【0042】

## 皮膚刺激試験及び貼付性試験

## (皮膚刺激)

上記により得られた試験シートについて、以下の評価を行い、結果を表5に示した。成人男子5人の上腕部に各試験シート( $20\text{cm}^2$ )を貼付し、24時間後に剥離した。剥離して1時間後の皮膚の状態を目視で観察して、下記評価基準により評価し、5人の評価の総和の平均値を指数とした。

## (評価基準)

0: 紅斑なし、 1: かろうじて識別できる程度のごく軽度の紅斑、 2: 明らかな紅斑 50

3：中程度の紅斑、 4：深紅色の強い紅斑

#### 貼付性

成人男子5人の上腕部に各経皮吸収製剤を貼付し、24時間後に剥離した。剥離直前の皮膚上のシートの貼付状態を目視で観察して、下記評価基準により評価した。

(評価基準)

○：ほぼ全員完全に貼付、□：1～3人に部分的剥離あり、×：4～5人に剥離あり

#### 糊残り性

成人男子5人の上腕部に各経皮吸収製剤を貼付し、24時間後に剥離した。剥離直後の皮膚の状態を目視で観察して、下記評価基準により評価した。

(評価基準)

○：ほぼ全員完全に糊残りなし、□：1～3人に部分的糊残りあり、×：4～5人に糊残りあり

10

表5

	アクリル系共重合体	刺激性	貼付性	糊残り性
実施例18	実施例4	1.0	○	○
実施例19	実施例5	0.8	○	○
実施例20	実施例6	1.0	○	○
実施例21	実施例7	0.6	○	○
実施例22	実施例8	0.6	○	○
実施例23	実施例9	1.0	○	○
比較例16	比較例11	1.0	□	○
比較例17	比較例12	0.8	□	○
比較例18	比較例4	1.6	○	×

20

#### 【0043】

##### 経皮吸収製剤、化粧品パッチの製造と評価

30

実施例4、5、6、比較例2、比較例11を構成成分とするアクリルアルキルエステル組成物及び皮膚有価物を表6に示す配合とした以外は上記と同様にして医薬品パッチ、化粧品パッチを作成し、評価した。結果を表6に示す。表中、Hはインドメタシンを、Kはケトプロフェンを、EはビタミンEを、それぞれ表わす。

#### 刺激性

日本白色種のウサギの脱毛した背部にテープ剤の試験片（面積10cm<sup>2</sup>）を貼付し、24時間後、これを剥離し、剥離直後及び剥離1時間後の皮膚の紅斑状態を目視で観察した。なお、本試験において浮腫及び痂皮の形成は認められなかった。繰り返し回数は各製剤毎に4回とした。紅斑の程度は下記の0～4の5段階の判定基準で評価した。

0：紅斑なし、 1：かろうじて識別できなく軽度の紅斑、 2：明らかな紅斑、 3 40  
：中程度の紅斑、 4：深紅色の強い紅斑。

各回における評点の総和を繰り返し回数4で割った平均値を各々のテープ製剤の皮膚刺激指数とした。

#### 【0062】

#### 貼付性

上記刺激性の試験と同じ操作で、ウサギの皮膚にテープ製剤を24時間貼付し、剥離直前の貼付性の有無を目視で観察した。繰り返し回数は各製剤毎に4回とした。評価基準は下記の通りである。

0：製剤剥離なし 1：一部に剥離を認める 2：明らかに剥離を認める

平均値（評価点の総和を繰り返し回数4で割った値）を各製剤の貼付性指数とした。

50

表 6

	アクリル 系共重合体	皮膚有価物 (添加量%)	刺激性	貼付性
実施例 2 4	実施例 4	H (5)	0. 8	0. 2
実施例 2 5	実施例 5	K (5)	1. 0	0. 4
実施例 2 6	実施例 6	E (5)	0. 6	0. 2
比較例 1 9	比較例 1 1	K (5)	1. 0	1. 6
比較例 2 0	比較例 1 2	E (5)	1. 2	1. 8
比較例 2 1	比較例 5	E (5)	2. 0	0. 3

10

## 【0063】

【発明の効果】本発明の医用粘着剤組成物及びそれを用いた経皮吸収製剤、化粧品用シートは、上述の通りの構成であるので、粘着力と凝集力のバランスがとれた良好な貼付性を示すため、剥がす際に、糊残りがなく、皮膚表面の角質層の損傷、毛むしり等の機械的刺激等による皮膚刺激を低減できる。

## 【図面の簡単な説明】

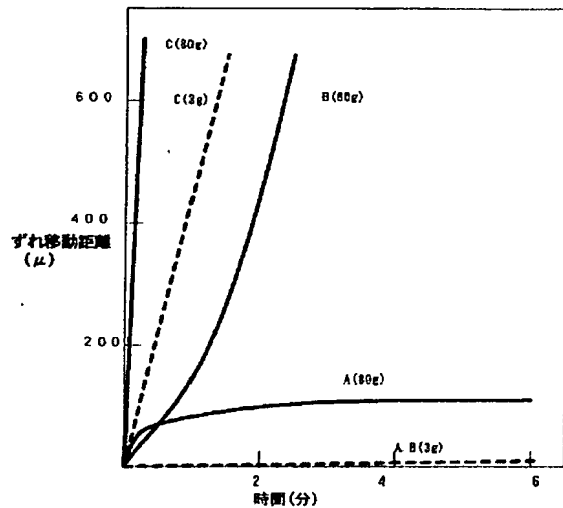
20

【図 1】可塑剤添加アクリル系共重合体の化学架橋、擬似架橋、未架橋状態におけるクリープ挙動の異なり模式図

A：化学架橋、 B：擬似架橋、 C：未架橋

( ) 内の数字は荷重

【図 1】



---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K 47/18	A 6 1 K 47/18	
A 6 1 L 15/58	C 0 9 J 7/02	Z
C 0 9 J 7/02	C 0 9 J 11/00	
C 0 9 J 11/00	C 0 9 J 133/00	
C 0 9 J 133/00	C 0 9 J 133/02	
C 0 9 J 133/02	A 6 1 L 15/06	

Fターム(参考) 4J004 AA01 AA10 AA17 AB01 AB04 CA03 CA04 CA06 CA08 CB01  
 CC02 CC03 CD01 CD08 FA08 FA09  
 4J040 DF011 DF041 DF051 EH012 GA07 GA22 HA176 HA316 HB06 HB31  
 HB32 KA11 KA31 LA06 NA03

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】 第 3 部門第 2 区分  
 【発行日】 平成 17 年 10 月 20 日 (2005.10.20)

【公開番号】 特開 2004-35533(P2004-35533A)  
 【公開日】 平成 16 年 2 月 5 日 (2004.2.5)  
 【年通号数】 公開・登録公報 2004-005  
 【出願番号】 特願 2002-232141(P2002-232141)  
 【国際特許分類第 7 版】

A 6 1 K 47/32  
 A 6 1 K 9/70  
 A 6 1 K 47/02  
 A 6 1 K 47/04  
 A 6 1 K 47/10  
 A 6 1 K 47/18  
 A 6 1 L 15/58  
 C 0 9 J 7/02  
 C 0 9 J 11/00  
 C 0 9 J 133/00  
 C 0 9 J 133/02

【F I】

A 6 1 K 47/32  
 A 6 1 K 9/70 4 0 1  
 A 6 1 K 47/02  
 A 6 1 K 47/04  
 A 6 1 K 47/10  
 A 6 1 K 47/18  
 C 0 9 J 7/02 Z  
 C 0 9 J 11/00  
 C 0 9 J 133/00  
 C 0 9 J 133/02  
 A 6 1 L 15/06

【手続補正書】  
 【提出日】 平成 17 年 7 月 1 日 (2005.7.1)  
 【手続補正 1】  
 【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 特許請求の範囲  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項 1】

アクリル系共重合体 100 重量部、可塑剤 30-200 重量部、擬似架橋性化合物 0.3-10 重量部よりなる粘着剤組成物であって、上記粘着剤組成物を粘着剤層として粘着シートの支持体の片面に設けた場合において該粘着剤組成物のずれ変形移動距離 (3 g、2 分) が粘着剤層の厚み以下でありかつずれ変形移動距離 (80 g、5 分) が粘着剤層の厚みの 10 倍以上であることを特徴とする、前記粘着剤組成物。

【請求項 2】

アクリル系共重合体が、(メタ)アクリル酸を 0.5-15%、及び／又は、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルを 5-30% を必須成分として含むことを特徴とする、請求

項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

擬似架橋性化合物がポリアミン、オキシ酸塩、レゾルシン、ピロカテキン、中の 1 種あるいはそれ以上からなることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

ポリアミンが、ヘキサレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、であり、オキシ酸塩が、ガリウム酸塩、アルミン酸塩、硼酸塩であることを特徴とする、請求項 3 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の粘着剤組成物を支持体の少なくとも片面に塗布してなる粘着シート。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の粘着剤組成物を含む粘着剤層に、皮膚有価物をさらに含有してなる粘着シート。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、粘着剤組成物を、(メタ)アクリル酸を 0.5-15%、及び/又は、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルを 5-30% を必須成分として含むアクリル系共重合体 100 重量部、可塑剤 30-200 重量部、及び、擬似架橋性化合物 0.3-10 重量部を構成成分とする重合体からなるところに存する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

上記アクリル系共重合体には、粘着剤の凝集力を高める、あるいは薬物、化粧品原料の粘着剤中への溶解度を高める目的で、極性モノマー（例えば、2-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、アクリルアミド、等）、マクロモノマー、等、を 1.0-40 重量% の範囲で共重合させてもよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明の医用粘着剤組成物を製造するには上記アクリル系共重合体に、可塑剤を添加する。添加量はアクリル系共重合体 100 重量部に対し 30-200 重量部である。添加量は 30 重量部より少ないと本発明の目的である皮膚刺激性が少ない貼付剤となりにくく、200 重量部より多いと後述する擬似架橋によっても粘着剤系の凝集力が不足しがちである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0015】

本発明は、上記アクリル系共重合体に可塑剤を添加しさらに、擬似架橋性化合物を添加し粘着剤組成物を擬似架橋させることを特徴とする。上記擬似架橋性化合物の含有量は、少なくなると添加による凝集力の増強効果が発現しにくくなり、多くなると粘着力が低下するので、アクリル系共重合体100重量部に対し0.3-10重量部が好ましく、より好ましくは0.5-5重量部である。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0016】

本発明における擬似架橋とはアクリル系共重合体中のカルボキシル基、及び／又は水酸基と擬似架橋性化合物との水素結合、静電的相互作用、ファンデルワールスカ、等の相互作用によって共重合体同士が擬似架橋性化合物を介してゆるく結合することによる凝集力の増大を計るものである。本発明の擬似架橋は、従来知られている化学結合、もしくはイオン結合による強固な架橋とはミクロ構造的に異なり、擬似架橋による粘着剤組成物はゲルを生じない性質を有する。すなわち、本発明は、架橋後の組成物であっても良溶媒中に完全に溶解し不溶分（ゲル分）を全く生じない。これは従来型の架橋との明瞭な違いである。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0018】

従来型架橋粘着剤と本発明の擬似架橋粘着剤との物性的違いはクリープ挙動において明瞭に区別される。化学架橋、イオン架橋した粘着剤は比較的高応力下でも弾性を失わずゴムの如くに挙動する。それに反し、擬似架橋した粘着剤は低応力下では弾性的に挙動するが中程度応力下では擬似架橋が破壊し塑性的に挙動する。模式的に第1図に示すのは、アクリル系共重合体100重量部に可塑剤50重量部を添加しポリイソシアネート、等で化学架橋させた粘着剤組成物（A）、アクリル系共重合体100重量部に可塑剤50重量部を添加しエチレンジアミンによって擬似架橋させた粘着剤組成物（B）、アクリル系共重合体100重量部に可塑剤50重量部を添加したのみの粘着剤組成物（C）を支持体の片面に塗工したテープをベークライト板の上に面積1cm<sup>2</sup>で接着し加重3.0gと80gの加重を付加した時のずれ変形挙動である。擬似架橋粘着剤の挙動は、加重3.0gと80gとによって、未架橋粘着剤、化学架橋粘着剤から明瞭に異なる。

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0020】

本発明品の特徴は未架橋品に対しては皮膚刺激性の低減であり、また化学架橋品に対しては皮膚貼付性の向上である。化学架橋品は皮膚貼付時に皮膚の動きに追従できず粘着テープは剥がれることが多い、しかしながら本発明品は皮膚の変形に対して粘着剤の塑性変形によって追従できるので皮膚貼付性ははるかに優れるものである。

## 【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書



【補正対象項目名】 0023

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0023】

上記粘着剤組成物に含有させる皮膚有価物としての薬物は、経皮的に生体膜を透過するものであれば特に限定されず、例えば、解熱鎮痛消炎剤、ステロイド系抗炎症剤、血管拡張剤、不整脈用剤、血圧降下剤、局所麻酔剤、ホルモン剤、抗ヒスタミン剤、全身麻酔剤、催眠鎮静剤、抗癲癇剤、精神神経用剤、骨格筋弛緩剤、自律神経用剤、抗パーキンソン剤、利尿剤、血管収縮剤、呼吸促進剤、麻薬等が挙げられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0026

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0026】

上記全身麻酔剤としては、例えば、チオペンタールナトリウム、ペントバルビタールナトリウム等が挙げられる。上記催眠・鎮静剤としては、例えば、プロムワレリル尿素、アモバルビタール、フェノバルビタール等が挙げられる。上記抗癲癇剤としては、例えば、フェニトインナトリウム等が例示される。

【手続補正11】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0027

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0027】

上記精神神経用剤としては、例えば、塩酸クロルプロマジン、チオリダジン、メプロバメート、塩酸イミプラミン、クロルジアゼポキシド、ジアゼパム等が挙げられる。上記骨格筋弛緩剤としては、例えば、塩酸スキサメトニウム、塩酸エペリゾン等が挙げられる。上記自律神経用剤としては、例えば、臭化ネオスチグミン、塩化ベタネコール等が挙げられる。上記抗パーキンソン剤としては、例えば、塩酸アマンタジン等が挙げられる。上記利尿剤としては、例えば、ヒドロフルメチアジド、イソソルビド、フロセミド等が挙げられる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0029

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0029】

皮膚有価物としての化粧品原料の具体例を下記にリストするとパルミチン酸アスコルビル、コウジ酸、ルシノール、トラネキサム酸、油用性甘草エキス、ビタミンA誘導体等の美白成分、レチノール、レチノイン酸、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノール、等の抗しわ成分、酢酸トコフェロール、カプサイシン、ノニル酸バニリルアミド、等の血行促進成分、ラズベリーケトン、月見草エキス、海藻エキス、等のダイエット成分、イソプロピルメチルフェノール、感光素、酸化亜鉛、等の抗菌成分、ビタミンD<sub>2</sub>、ビタミンD<sub>3</sub>、ビタミンK、等のビタミン類、等が特に好適に含有される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0039

【補正方法】 変更

【補正の内容】

## 【0039】

## 試験用シートの作成とずれ変形移動距離の測定

実施例1、2、3、比較例1によって得られた粘着剤溶液に、可塑剤、架橋性化合物加えて、液全体をディゾルバーにて均一に攪拌し、混合液を得た。得られた混合液をシリコン処理した厚さ35 $\mu$ mのPETフィルム上に乾燥後の粘着剤層の厚みが100 $\mu$ mになるように塗布し、乾燥させ、次いで厚さ35 $\mu$ mのPETフィルム上に上記粘着剤層をラミネートして皮膚用粘着シートを得た。次いで、作成したシートを幅1cmに切断してテープ状とし、25℃においてベークライト板へ1cm $\times$ 1cmの接着面積で荷重500gのローラーを往復させて密着させた後板を垂直にしてずれ変形距離（3g、2分）とずれ変形距離（80g、5分）とを測定した。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0040】

以下の表1には、上記のようにして作成、測定した皮膚用粘着シートの組成、ずれ移動距離測定結果を実施例として示す。表2には比較例として実施例に準じて作成、測定した結果を示す。なお擬似架橋性化合物はいずれも試薬特級を用いた。実際の配合にあたっては、オキシ酸は5%水溶液として所定量を添加した。ずれ変形移動距離が2mmより大きい場合は $\geq 2$ とした。その他の擬似架橋性化合物は5%のTHF溶液として所定量を添加した。

## 【表1】

表1

実施例	アクリル系共重合体 固形分（重量比）	可塑剤 （重量比）	擬似架橋性化合物 （重量比）	ずれ変形移動距離 （mm）	
				（3g、 2分）	（80g、 5分）
4	実施例1（100）	IPM（50）	ヘキサンジアミン （1.0）	0	$\geq 2$
5	実施例1（100）	IPP（60）	アルミン酸ナトリ ウム（0.5）	0	$\geq 2$
6	実施例1（100）	乳酸ミリスチル （70）	レゾルシノール （0.7）	0	$\geq 2$
7	実施例2（100）	セバチン酸ジエチル （60）	エチレンジアミン （1.0）	0	$\geq 2$
8	実施例2（100）	IPP（80）	硼酸アンモニウム 8水和物	0	$\geq 2$
9	実施例2（100）	オクタン酸セチル （70）	ヘキサンジアミン （1.0）	0	$\geq 2$
10	実施例3（100）	IPM（60）	ジエチレントリア ミン（1.0）	0	$\geq 2$

IPM=ミリスチン酸イソプロピル、IPP=パルミチン酸イソプロピル

【表 2】

表 2

比較例	アクリル系共重合体 固形分 (重量比)	可塑剤 (重量比)	擬似架橋性化合物 (重量比)	ずれ変形移動距離 (mm)	
				(3 g、 2 分)	(80 g、 5 分)
2	実施例 1 (100)	IPM (10)	ヘキサンジアミン (1.0)	0	0
3	実施例 1 (100)	IPP (250)	アルミン酸ナトリ ウム (2.0)	1.5	≥ 2
4	実施例 2 (100)	乳酸ミリスチル (50)	無し	≥ 2	≥ 2
5	実施例 3 (100)	無し	無し	0	0
6	実施例 3 (100)	IPP (60)	硼酸アンモニウム 8 水和物	≥ 2	≥ 2
9	比較例 1 (100)	乳酸ミリスチル (60)	ヘキサンジアミン (1.0)	0.5	≥ 2
10	比較例 1 (100)	IPM (60)	アルミン酸ナトリ ウム (2.0)	1.0	≥ 2

表 3 には、化学、イオン架橋における測定値を示す。化学架橋剤としてはコロネート HL (日本ポリウレタン製)、アルミニウムアセチルアセトネート (試薬特級) を用いた。

【表 3】

表 3

比較例	アクリル系共重合体 固形分 (重量比)	可塑剤 (重量比)	架橋剤 (重量比)	ずれ変形移動距離 (mm)	
				(3 g、 2 分)	(80 g、 5 分)
11	実施例 1 (100)	IPM (50)	コロネート HL (1.0)	0	0.6
12	実施例 1 (100)	乳酸ミリスチル (70)	アルミニウムアセ チルアセトネート (0.7)	0	0.4